

1/9/8

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003793762

WPI Acc No: 1983-790000/ 198342

XRAM Acc No: C83-099989

Mould release agent for polycarbonate resins - is diester prepd. from pentaerythritol, fatty acid, and dicarboxylic acid

Patent Assignee: HENKEL CORP (HENK)

Inventor: LINDNER R; O'LENICK A

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 3312158	A	19831013				198342 B

Priority Applications (No Type Date): US 82366959 A 19820409

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 3312158	A	12		

Abstract (Basic): DE 3312158 A

Polycarbonate resin compsns. contain an effective amt. of a mould-release agent which is a diester (I) from (a) a condensation prod. of 1 mol. pentaerythritol and 3 mols. of a 10-20, pref. 12-18, C satd. fatty acid and (b) a 4-10C dicarboxylic acid or source thereof, e.g. the anhydride, pref. adipic, succinic, terephthalic or sebacic acids, whereby 2 mols. of (a) are linked through the remaining OH gp. in each pentaerythritol moiety. Pref. the resin compsn. contains 0.025-1, esp. 0.1-0.25, wt.% (I).

To prepare a (I), a pentaerythritol-fatty acid ester (a), generally in small excess, is heated with (b) at 120-250 deg.C for 1-8 hrs. in presence of an Sn or Ti catalyst, water formed and any excess of (a) being distilled off.

(I) do not affect clarity of resin and have very low volatility so are not lost to surroundings during processing.

0/0

Title Terms: MOULD; RELEASE; AGENT; POLYCARBONATE; RESIN; DI; ESTER; PREPARATION; PENTAERYTHRITOL; FATTY; ACID; DI; CARBOXYLIC; ACID

Derwent Class: A23; E17

International Patent Class (Additional): C08J-005/00; C08K-005/10;

C08L-069/00

File Segment: CPI

①⑨ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫

Offenlegungsschrift

⑪

DE 3312158 A1

⑤① Int. Cl. 3:

C 08 L 69/00

C 08 K 5/10

C 08 J 5/00

②① Aktenzeichen: P 33 12 158.3

②② Anmeldetag: 2. 4. 83

④③ Offenlegungstag: 13. 10. 83

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①

09.04.82 US 366959

⑦① Anmelder:

Henkel Corp., Minneapolis, Minn., US

⑦④ Vertreter:

Beil, W., Dipl.-Chem. Dr.jur.; Wolff, H., Dipl.-Chem.
Dr.jur.; Beil, H., Dr.jur., Rechtsanwalt, 6230 Frankfurt

⑦② Erfinder:

Lindner, Robert, 07087 Weehawken, N.J., US;
O'Lenick, Anthony, 07410 Fairlawn, N.J., US

DEUTSCHES PATENTAMT
VERLEIHSTELLE
FÜR
PATENT- UND
MARKE
SACHVER
STÄNDEN
UND
FÜR
PATENT- UND
MARKE
SACHVER
STÄNDEN

⑤④ Compoundester

Die Erfindung beschreibt die Diester von Partialestern von
Pentaerythrit.
(33 12 158)

DE 3312158 A1

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Polycarbonatharz, enthaltend eine wirksame Menge eines
Formentrennmittels, das ein Diester aus (a) dem Konden-
sationsprodukt von Pentaerythrit und 3 Mol einer gesättig-
ten Fettsäure ist, worin die Fettsäure von etwa 10 bis
20 C-Atome aufweist und worin die verbleibende Hydroxyl-
gruppe am Pentaerythritmolekül mit einem zweiten Mole-
kül (a) vernetzt wird durch (b) eine Quelle für eine
Gruppe bestehend aus einer Dicarbonsäure enthaltend 4
bis 10 C-Atome und Gemischen davon.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die gesättigte Fettsäure etwa 12 bis etwa 18 C-Atome
enthält.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
das Vernetzungsmittel (b) Adipinsäure ist.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß das Mittel (b) Bernsteinsäure ist.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß das Mittel (b) Terephthalsäure ist.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß das Mittel (b) Sebacinsäure ist.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß der Diester in einer Menge von etwa 0,025 bis
etwa 1,0 Gew.-% vorliegt.

21

Unsere Nr. 24 055

Pr/br

Henkel Corporation
Minneapolis, MN / V.St.A.

5

Compoundester

10 Die Erfindung betrifft die Herstellung, die Zusammensetzung und die Anwendung von komplexen Estern, die sich zur Verarbeitung von Polycarbonaten eignen.

Es ist bekannt, daß Ester von einfachen Alkoholen für verschiedene Zwecke verwendet werden können einschließlich der Verarbeitung von Polycarbonaten. In der US-PS 3 784 595 werden Polycarbonatformmassen gezeigt auf der Grundlage von Estern eines dreiwertigen Alkohols und einer gesättigten aliphatischen Carbonsäure. US-PS 4 065 436
20 beschreibt thermoplastische Formmassen, die ein Formtrennmittel enthalten, das ein Ester einer gesättigten aliphatischen Carbonsäure mit 10 bis 20 C-Atomen je Molekül und einer aromatischen Hydroxyverbindung mit 1 bis 6 Hydroxylgruppen ist.

25

Aus der US-PS 4 097 436 ist außerdem bekannt, daß Montansäureesterwachse in Polycarbonatformmassen verwendet werden können. US-PS 4 131 575 beschreibt Formtrennmittel, die die Ester von gesättigten aliphatischen Carbonsäuren mit
30 Alkoholen mit 4 bis 6 Hydroxylgruppen sind, in Kombination mit aromatischen Polycarbonaten. Die Beschreibungen der US-PS 4 131 575 finden sich außerdem in der entsprechenden GB-PS 1 490 467. US-PS 4 143 024 beschreibt aromatische

35

Polycarbonate auf der Grundlage von thermoplastischen Formmassen, die als Formentrennmittel den Ester einer gesättigten aliphatischen Carbonsäure mit 10 bis 20 C-Atomen je Molekül und einer aromatischen Hydroxylverbindung mit
5 1 bis 6 Hydroxylgruppen verwenden.

Allgemeine Beschreibungen der Polycarbonattechnologie finden sich in der US-PS 4 081 495. Ähnliche allgemeine Beschreibungen finden sich außerdem in der US-PS 4 007 150.

10 In der Beschreibung und den Ansprüchen beziehen sich Prozent- und Verhältnisangaben auf Gewicht, und Temperaturen sind in Celsius angegeben, außer wenn etwas anderes vermerkt ist.

15 Die Erfindung betrifft Compoundester von Pentaerythrit und insbesondere Ester eines partiell veresterten Pentaerythritmoleküls und einer difunktionellen Säure. Die besonderen Disäuren, mit denen sich die vorliegende Erfindung
20 befaßt, sind kurzkettige Säuren mit 10 oder weniger C-Atomen. Insbesondere befaßt sich die vorliegende Erfindung mit Adipinsäure, Sebacinsäure, Terephthalsäure und Bernsteinsäuren und Gemischen davon, die dann mit etwa 2 Mol des partiell veresterten Pentaerythrits reagieren unter Erzielung
25 der vollständig veresterten Säure.

Die erfindungsgemäßen Produkte eignen sich als Formentrennmittel in Polycarbonatharzen. Von Polycarbonaten wird eine hohe Klarheit verlangt, da sie oft zur Herstellung klarer Artikel
30 einschließlich Sicherheitsgläsern verwendet werden.

Unglücklicherweise neigen Polycarbonatharze dazu, bei der Verarbeitung in der Form kleben zu bleiben, deshalb müssen Mittel verwendet werden, die dazu beitragen, das Polycarbonat-

35

harz von der Form zu trennen. Eine wesentliche Schwierigkeit besteht darin, sicherzustellen, daß die Polycarbonatharze durch das erforderliche Formentrennmittel nicht ungünstig beeinträchtigt werden. Die Formentrennmittel werden dem zu verformenden Harz zugesetzt, da dies die schnellste Produktionsmethode ist, um Formkörper herzustellen.

Es wurde gefunden, daß die Compoundester der Disäuren, wie sie vorstehend und im nachstehenden beschrieben werden, Polycarbonatprodukte liefern, worin die Klarheit nicht ungünstig beeinträchtigt ist. Es wurde außerdem nicht beobachtet daß die Polarität des Polycarbonatsystems erhöht wird durch Verwendung der erfindungsgemäßen Compoundester. Dies ist besonders wichtig weil, wenn das Formentrennmittel zu hoch polar ist, der Fluß verbessert wird, aber zu geringe Durchdringung zur Oberfläche der Form erfolgt, wo der Trenneffekt benötigt wird. Wenn die Polarität zu niedrig ist im Vergleich zum Polycarbonatharz, dann wird zu viel Trennmittel zur Oberfläche des Körpers wandern und es erfolgt ein Ausschwitzern. Ausschwitzern ist die Bildung von Tröpfchen des Trennmittels auf der Harzmatrix, wodurch sich eine Trübung bildet. Ein anderer wichtiger Aspekt beim Arbeiten mit Formentrennmitteln ist die Flüchtigkeit der Verbindungen. Man kann beobachten, daß das Formverfahren große Mengen Hitze erfordert, um das Polycarbonat zu verflüssigen. Dies erfordert seinerseits wiederum eine niedrige Flüchtigkeit des Formentrennmittels, so daß es nicht an die Atmosphäre verlorenght, bevor es wirken kann. Es kann außerdem ein Luftverschmutzungsproblem auftreten innerhalb einer Fabrikationsstätte, wo ein Formentrennmittel hoher Flüchtigkeit verwendet wird. Die erfindungsgemäßen Produkte besitzen eine geringe Flüchtigkeit und stellen somit einen beachtlichen Fortschritt gegenüber Materialien mit niedrigem Molekulargewicht dar.

Die erfindungsgemäßen Partialester von Pentaerythrit sind solche, die 3 Mol einer Fettsäure kondensiert mit 1 Mol Pentaerythrit enthalten. Aus der Strukturformel ist ersichtlich, daß dieser Pentaerythrittriestер dann eine einzige Hydroxylgruppe im Molekül zurückbehält. Dies ist höchst wünschenswert weil, wenn mehr nicht-veresterte Hydroxylgruppen im Pentaerythritmolekül existieren, es möglich sein würde, das System vollständig zu vernetzen. Dies ist natürlich nicht wünschenswert, weil ein besonders wertvolles Merkmal der vorliegenden Erfindung der relativ enge Molekulargewichtsbereich ist, innerhalb dessen die Produkte wirken. Das bedeutet, wenn ein zu großes Vernetzen erfolgt, das Produkt nicht als Formentrennmittel geeignet ist, weil es selbst ein Polymer hohen Molekulargewichts ist. Außerdem können Probleme bezüglich Klarheit auftreten, wenn das Molekulargewicht des Polymers zu hoch ist und außerdem beginnt die Wirkung des Produktes als Formentrennmittel sich zu verringern, wenn nicht sogar völlig wegzufallen.

Weitere Probleme bestehen, wo der Tetraester von Pentaerythrit im Molekül anwesend ist, d.h. daß der Tetraester nicht die Fähigkeit hat, mit der Disäure zu reagieren. Der Tetraester selbst ist zu verträglich und resultiert in einem Mangel an Trennmittelfunktionalität in dem Polycarbonatharzsystem.

Die Herstellung des Diesters kann durch Verwendung der Säure oder des Säureanhydrids erfolgen. Die Säure wird als Quelle bezeichnet, was bedeutet, daß jede Verbindung, die den Säureteil des Esters liefert, verwendet werden kann.

Die Diester bilden sich bei der Verwendung des Säureanhydrids durch Umsetzung von im wesentlichen 1 Mol des Säureanhydrids

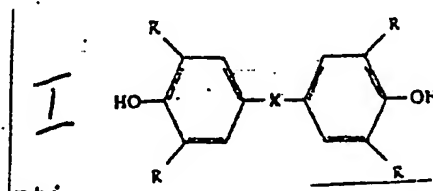
mit 2 Mol des Alkohols. Dies kann dadurch erfolgen, daß der Alkohol in einem Überschuß, vorzugsweise nicht größer als 2 1/2 Mol Alkohol je Mol Säureanhydrid anwesend ist. Aufgrund der Wirtschaftlichkeit des Vorganges kann ein
5 Überschuß an Alkohol verwendet werden, der sich leicht rückgewinnen läßt aufgrund des wesentlichen Unterschieds im Molekulargewicht zwischen dem Reaktionsprodukt und dem Ausgangsalkohol. Die Diesterbildung ist eine Zweistufenreaktion wenn ein Anhydrid verwendet wird und eine Einstufenreaktion wenn eine Säure verwendet wird.
10

Die Diesterbildung mit dem Alkohol kann mit einem Metall katalysiert werden, zweckmäßigerweise mit einem Zinn- oder Titankatalysator. Die Reaktion erfolgt dann, wenn eine
15 geringe Wärmemenge angewandt wird, um die Reaktion zu fördern. Zweckmäßigerweise wird die Reaktion bei etwa 120 bis etwa 250°C binnen etwa 1 bis 8 Stunden durchgeführt. Das sich abscheidende Reaktionswasser wird dann abdestilliert zusammen mit jeglichem Überschuß an Ausgangsalkohol, und
20 das Produkt wird in hoher Reinheit gewonnen. Gegebenenfalls können Stickstoffspülung und Vakuum angewandt werden, um das Wasser und jeglichen zusätzlichen Ausgangsalkohol zu gewinnen. Die Bedingungen zur Erzielung des Produktes aus der Säure anstelle aus dem Säureanhydrid sind im wesentlichen
25 gleich. Zu den Polycarbonaten, mit denen die vorliegenden Ester wirksame Formentrennmittel sind, gehören Homopolycarbonate und Copolycarbonate auf der Grundlage von beispielsweise einem oder mehreren der folgenden Biphenole:
30 Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenyle, Bis-(hydroxyphenyl)-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide, Bis-(hydroxyphenyl)-

äther, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-
sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α, α -Bis-
(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole sowie deren kernalky-
lierte und kernhalogenierte Verbindungen. Diese und weitere
5 geeignete aromatische Dihydroxyverbindungen werden beispiele-
weise beschrieben in US-PSs 3 028 365, 2 999 835,
3 148 172, 3 271 368, 2 991 273, 3 271 367, 3 280 078,
3 014 891 und 2 999 846, in DE-OSen 1 570 703, 2 063 050,
2 063 052, 2 211 956 und 2 211 957, FR-PS 1 561 518
10 und in der Monographie "H.Schnell, Chemistry and Physics
of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York, 1964".

Bevorzugte Biphenole sind diejenigen der nachstehenden
Formel I

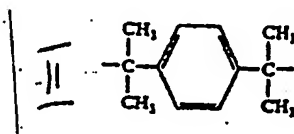
15



20

worin R gleich oder verschieden ist und H, C_1 - C_4 -alkyl,
Cl oder Brom und X eine Bindung, C_1 - C_8 -alkylen, C_2 - C_8 -
alkyliden, C_5 - C_{15} -cycloalkylen, C_5 - C_{15} -cycloalkyliden,
- SO_2 - oder die Formel II wie nachstehend abgebildet

25



30

bedeuten.

Beispiele für diese Biphenole sind:

35

- 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan,
2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxy-
phenyl)-cyclohexan, a,a-Bis-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropyl-
benzol, 2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-
5 Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(3,5-dimethyl-4-
hydroxyphenyl)-methan, 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-
propan, Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-sulfon, 2,4-Bis-
(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-
(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, a,a-Bis-(3,5-
10 dimethyl-4-hydroxyphenyl)-p-diisopropyl-benzol, 2,2-Bis-
(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan und 2,2-Bis-(3,5-di-
brom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Beispiele für besonders bevorzugte Biphenole sind:

- 15 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-
hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-
propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan und
1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

- 20 Bevorzugte aromatische Polycarbonate sind diejenigen auf der
Basis von einem oder mehreren der als bevorzugt genannten
Biphenole. Besonders bevorzugte Copolycarbonate sind die-
jenigen auf der Basis von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan
und einem der anderen als besonders bevorzugt genannten
25 Biphenole. Weitere besonders bevorzugte Polycarbonate sind
diejenigen, die allein auf 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan
oder 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan basieren.

- Die aromatischen Polycarbonate lassen sich nach bekannten
30 Verfahren herstellen, wie beispielsweise nach dem Schmelz-
transveresterungsverfahren von Biphenolen und Diphenylcarbonat
und dem Zweiphasen-Grenzverfahren aus Biphenolen und Phosgen
wie in vorstehend genannter Literatur beschrieben.

Die aromatischen Polycarbonate mit hohem Molekulargewicht können verzweigt sein aufgrund der Einarbeitung von kleinen Mengen, vorzugsweise zwischen 0,05 und 2,0 Mol% (bezogen auf die verwendeten Diphenole) trifunktioneller oder mehr als trifunktioneller Verbindungen, insbesondere Verbindungen mit drei oder mehr phenolischen Hydroxylgruppen.

Polycarbonate dieser Art werden beispielsweise in den DE-OSen 1 570 533, 1 595 762, 2 116 974, 2 113 347 und 25 00 092, der GB-PS 1 079 821 und der US-PS 3 544 514 beschrieben.

Einige Beispiele von Verbindungen mit drei oder mehr als drei phenolischen Hydroxylgruppen, die sich verwenden lassen, sind:

15 Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan-2, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,4,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis-[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-
20 Bis-(4-hydroxyphenylisopropyl)-phenol, 2,6-Bis-(2-hydroxy-5'-methylbenzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Hexa-(4-(4-hydroxyphenylisopropyl)-phenyl)-orthoterephthalsäureester, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, Tetra-(4-(4-hydroxyphenylisopropyl)-
25 phenoxy)-methan und 1,4-Bis-((4',4''-dihydroxytriphenyl)-methyl)-benzol. Einige der anderen trifunktionellen Verbindungen sind 2,4-Dihydroxybenzoesäure, Trimesinsäure, Cyanurchlorid und 3,3-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

30

Die aromatischen hochmolekularen Polycarbonate sollten in der Regel ein Molekulargewicht M (Gewichtsmittel) von

35

mindestens 10 000, besonders 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000 aufweisen, bestimmt durch Messen der relativen Viskosität in CH_2Cl_2 bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 Gew.-%.

5

Die thermoplastischen Polycarbonatformmassen finden Verwendung in verschiedenen Bereichen. Zu den Beispielen der erfindungsgemäßen Polycarbonate unter Verwendung der Formentrennmittel gehören die elektrische Industrie und der optische Bereich wie abstreifbarer Überzug für Hülsen bzw. Fassungen (stripping of sockets), Spulenkörper, komplizierte Gehäuse, Projektorgehäuse, Knöpfe für Schaltgehäuse und andere ähnliche Anwendungen.

10

15 Das erfindungsgemäße Formentrennmittel (der Diester) wird mit dem Polycarbonat auf ähnliche Weise verwendet wie frühere Polycarbonatformulierungen. Die zu verwendende Menge an Diester zu Polycarbonat beträgt etwa 0,025 bis etwa 1,0 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,1 bis etwa 0,25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtpolycarbonatmasse.

20

Nachstehende Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

25 Beispiel 1

2 Mol Pentaerythrittristearat wurden mit 1 Mol Adipinsäure umgesetzt durch Zugabe der Säure zum Ester unter Verwendung eines Katalysators aus einer Zinnverbindung. Die Temperatur wurde auf 220°C gehalten während der Reaktion, die binnen 4 Stunden im wesentlichen beendet war. Das während der Reaktion sich bildende Wasser wurde durch Vakuum entfernt. Das gewünschte erzielte Produkt besaß eine Reinheit von

30

35

etwa 90 %. Ähnliche Ergebnisse wurden erzielt bei der Herstellung der übrigen hier beschriebenen Ester.

Beispiel 2

5

Eine vorgeschlagene Anwendung des in Beispiel 1 erzielten Diesters von Adipinsäure erfolgt durch Verwendung von 0,12 Gew.-% des Diesters nach dem allgemeinen Verfahren der US-PS 4 065 436, Spalte 6.

10

Wenn man den allgemeinen Lehren der vorstehend genannten Druckschrift folgt, wird man beobachten, daß die verschiedenen erfindungsgemäßen Ester Polycarbonate von hoher Reinheit und niedriger Flüchtigkeit ergeben. Ähnliche Ergebnisse werden erzielt durch Verwendung der übrigen Ester des Beispiels 1.

15

20

25

30

35